

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK

PCT/JP99/00979

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

29.03.99

EU

09/622931

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年10月15日

REC'D 28 MAY 1999

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第292673号

WIPO PCT

出 願 人
Applicant (s):

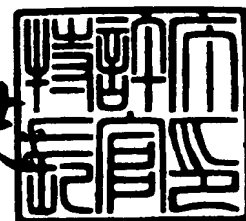
鐘淵化学工業株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3028610

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3608

【提出日】 平成10年10月15日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/26
C08L 33/08

【発明の名称】 粘着剤組成物

【請求項の数】 13

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

【氏名】 北野 健一

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所内

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

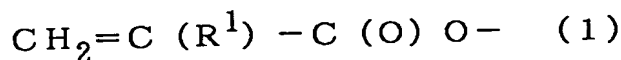
【書類名】 明細書

【発明の名称】 粘着剤組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の 2 成分：

(A) 一般式 (1) に示される基を分子中に少なくとも 1 個有するビニル系重合体、

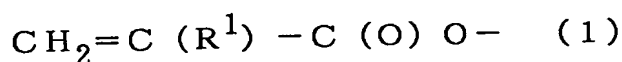


(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す)

(B) 熱重合開始剤、を含有する熱重合性粘着剤組成物。

【請求項 2】 (B) 成分の熱重合開始剤が、アゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤からなる群より選択されるものである請求項 1 記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項 3】 (A) 成分のビニル系重合体が、一般式 (1) に示される基を分子末端に少なくとも 1 個有するものである請求項 1 または 2 に記載の熱重合性粘着剤組成物。



(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数 1～20 の 1 価の有機基を表す。)

【請求項 4】 (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造されるものである請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項 5】 (A) 成分のビニル系重合体の主鎖が、ビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合法により製造されるものである請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

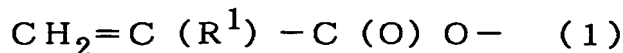
【請求項 6】 (A) 成分のビニル系重合体が以下の工程：

(1) 原子移動ラジカル重合により末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を製造し、

(2) 前記重合体の末端ハロゲンを、一般式 (1) に示される基を有する置換基に変換する；

ことにより得られるビニル系重合体である請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の

熱重合性粘着剤組成物。



(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

【請求項7】 (A)成分のビニル系重合体の主鎖は、(メタ)アクリル酸系モノマーが重合してなるものである請求項1～6のいずれか1項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項8】 (メタ)アクリル酸系モノマーは、(メタ)アクリル酸エステルモノマーである請求項7記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項9】 (メタ)アクリル酸エステルモノマーは、アクリル酸エステルモノマーである請求項8記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項10】 (A)成分のビニル系重合体の主鎖は、スチレン系モノマーが重合してなるものである請求項1～6のいずれか1項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項11】 (A)成分のビニル系重合体は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)の値が、1.8未満の値であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項12】 (A)成分のビニル系重合体の数平均分子量が、500～100,000の範囲にあることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載の熱重合性粘着剤組成物。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか1項に記載の熱重合性組成物から得られる粘着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、(メタ)アクリロイル基を有するビニル系重合体と熱重合開始剤を含有し、速硬化性で、かつ重合体の粘度が低いためにハイソリッド化が可能な粘着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

アクリル系粘着剤は粘着付与樹脂を添加しなくともバランスのとれた粘着特性を有し、天然ゴム系粘着剤と並んで大量に生産されている。アクリル系粘着剤は、分子量、分子量分布の問題から、特に凝集力が不足するため、一般に架橋によりこれを改善している。架橋方法としては、各種の形式が開発されており、例えば、ポリイソシアネート化合物、エポキシ化合物、多価カルボン酸、ポリアミン化合物、フェノール樹脂、イオウ化合物等の架橋剤を加える方法等が提案されている。

【0003】

上記アクリル系粘着剤は、一般に、アクリル系モノマーを主成分とするビニル系モノマーを、有機溶剤で溶液重合して得られる粘着剤溶液、又は水系で乳化重合して得られるエマルジョンを、基材に塗布又は含浸し、これを加熱乾燥して得られる。

【0004】

しかしながら、粘着剤溶液を用いる場合には、溶液の乾燥に多大なエネルギーが消費され、また大気汚染や溶剤の引火の危険性などの問題点がある。また、エマルジョンを用いる場合においても、水を蒸発させるのには、溶剤を用いる場合よりもさらに大きなエネルギーが必要であり、また、性能面でも用いられるモノマー種に限られ、粘着剤に要求される多種多様なニーズへの対応性が乏しいという欠点がある。

【0005】

このような問題点を解決するための方法として、(メタ)アクリロイル基を持つオリゴマーの使用される。しかし、このようなオリゴマーは、主に合成上の問題から、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルアクリレート系などに限定され、しかも、分子量の大きなオリゴマーはあまりない。

【0006】

また、特開平2-60981号公報には、アクリルゴムやエピクロルヒドリンゴム等を添加して、組成物を増粘する方法が記載されているが、この方法においては、添加されたゴム成分が非架橋物として粘着剤中に残存するため、粘着剤の

性能の低下は避けられない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

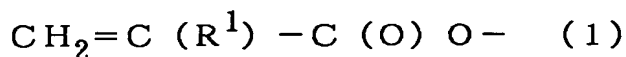
本発明は、上記に鑑み、分子末端に（メタ）アクリロイル系基を高い比率で有するビニル系重合体を主成分とする、ハイソリッド化が可能で、速硬化性である粘着剤組成物を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は以下の2成分：

(A) 一般式(1)に示される基を分子中に少なくとも1個有するビニル系重合体、



(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

(B) 熱重合開始剤、を含有する熱重合性粘着剤組成物である。

【0009】

(A) 成分のビニル系重合体は好ましくは、一般式(1)に示される基を分子末端に少なくとも1個有するものである。

上記ビニル系重合体の主鎖は、ビニル系モノマーのリビングラジカル重合法により製造されるが、リビングラジカル重合法のうち原子移動ラジカル重合法が好ましい。

【0010】

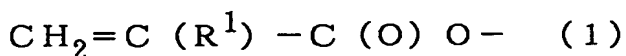
(A) 成分のビニル系重合体は分子量分布が狭いという特徴も有する。

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の熱重合性粘着剤組成物は以下の2成分、

(A) 一般式(1)に示される基を分子中に少なくとも1個有するビニル系重合体、



(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数1～20の1価の有機基を表す。)

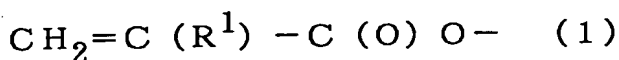
(B) 熱重合開始剤、を含有する熱重合性粘着剤組成物である。

【0012】

以下に本発明の粘着剤組成物について詳述する。

〔(A) 成分のビニル系重合体〕

(A) 成分のビニル系重合体は、一般式 (1) に示される基 (以下、(メタ) アクリロイル基という) を分子中に少なくとも 1 個有するものである。



(上記式中、 R^1 は水素又は炭素数 1~20 の 1 価の有機基を表す。)

R^1 としては特に限定されず、例えば、 $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ (n は 2~19 の整数を表す)、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$

等が挙げられるが、好ましくは $-\text{H}$ 、 $-\text{CH}_3$ である。

【0013】

(メタ) アクリロイル基の数はビニル系重合体同士が架橋するという点から分子中に少なくとも 1 個必要であるが、1 分子当たり平均 1.1~4 個が好ましい。平均で 1 個未満の場合は、硬化性が悪くなる等の問題が生じることがある。また、(メタ) アクリロイル基は分子の側鎖又は末端のいずれに存在していてもかまわないが、ゴム弾性の点からは分子の末端に存在するのが好ましい。

【0014】

(A) 成分のビニル系重合体の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸- n -プロピル、(メタ) アクリル酸イソプロピル、(メタ) アクリル酸- n -ブチル、(メタ) アクリル酸イソブチル、(メタ) アクリル酸-tert-ブチル、(メタ) アクリル酸- n -ペンチル、(メタ) アクリル酸- n -ヘキシル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸- n -ヘプチル、(メタ) アクリル酸- n -オクチル、(メタ) アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸ノニル、(メタ) アクリル酸デシル、(メタ) アクリル酸ドデシル、(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸トルイル、(メタ) アク

リル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を

共重合させても構わない。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／またはメタクリル酸を表す。

【0015】

（A）成分のビニル系重合体は、上記のモノマーの中で（メタ）アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られた（メタ）アクリル系重合体が、物性面からより好ましい。

【0016】

（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）の比（ M_w/M_n ）については特に制限はない。しかし、粘着剤組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、さらに好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

【0017】

（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量については特に制限はないが、500～100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

〔（A）成分のビニル系重合体の製造方法〕

（メタ）アクリロイル基を有するビニル系重合体は、種々の重合法により得ることができ、その方法は特に限定されない。しかし、モノマーの汎用性、あるいは制御の容易性の点から、ラジカル重合法が好ましい。

【0018】

ラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、

特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0019】

「一般的なラジカル重合法」は、簡便な方法であり本発明でも使用可能である。しかしこの方法では、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0020】

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも使用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0021】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い重合体 (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) が得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0022】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体

を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0023】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0024】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawa

motoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995 年、28 巻、1721 頁などが挙げられる。

【0025】

以下に原子移動ラジカル重合法について詳述する。

【0026】

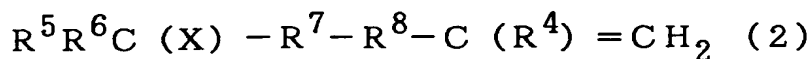
重合に用いられる開始剤としては、特に限定されないが、例えば、有機ハロゲン化物、特に、活性化された有機ハロゲン化物（例えば、 α 位にハロゲンを有するエステル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が挙げられる。これらの化合物を開始剤として用いた場合には、重合体末端にハロゲンを有するビニル系重合体を得ることができる。この末端ハロゲンを後述の方法により変換することによって末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。このような開始剤を具体的に例示すれば、 $C_6H_5-CH_2X$ 、 $C_6H_5-C(H)(X)CH_3$ 、

$C_6H_5-C(X)(CH_3)_2$ （式中、 C_6H_5 は、フェニル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^2-C(H)(X)-CO_2R^3$ 、 $R^2-C(CH_3)(X)-CO_2R^3$ 、 $R^2-C(H)(X)-C(O)R^3$ 、 $R^2-C(CH_3)(X)-C(O)R^3$ （式中、 R^2 及び R^3 は、同一若しくは異なって、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）； $R^2-C_6H_4-SO_2X$ （式中、 R^2 は、水素原子、炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基又は炭素数 7～20 のアラルキル基を表す。X は、塩素、臭素又はヨウ素を表す。）等が挙げられる。

開始剤として、重合を開始する官能基以外の官能基を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いることもできる。この場合、一方の主鎖末端には前記開始剤に含まれる官能基に由来する官能基を有し、他方の末端にはハロゲンを有する重合体が製造される。上記の官能基としてアルケニル基、架橋性シリル基、ヒドロキシル基、エポキシ基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基等が挙げられる。

【0027】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては限定されず、例えば、一般式 (2) に示す構造を有するものが例示される。

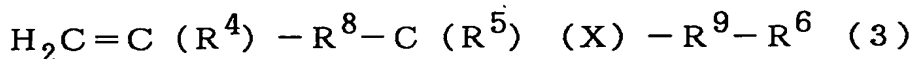


(式中、 R^4 は水素、またはメチル基、 R^5 、 R^6 は水素、または、炭素数 1 ~ 20 の 1 価のアルキル基、炭素数 6 ~ 20 の 1 価のアリール基、または炭素数 7 ~ 20 の 1 価のアラルキル、または他端において相互に連結したもの、 R^8 は、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基、 R^8 は直接結合、または炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基で 1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い、 X は塩素、臭素、またはヨウ素)

置換基 R^5 、 R^6 の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。 R^5 と R^6 は他端において連結して環状骨格を形成していてもよい。

【0028】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式 (3) で示される化合物が挙げられる。



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 は上記に同じ。 R^9 は、直接結合、 $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。 X は上記に同じ。)

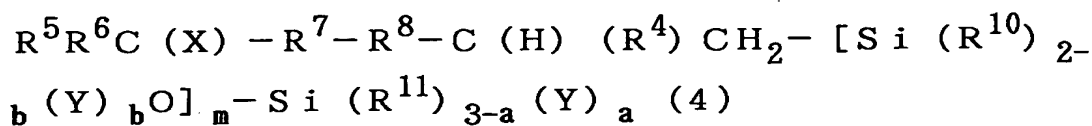
R^8 は直接結合、または炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基 (1 個以上のエーテル結合を含んでいても良い) であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 R^9 として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 R^8 が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 R^9 としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0029】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物の具体例を挙げるならば、
 $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$ 、
 $o-, m-, p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$ 、
 (上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、nは0~20の整数)
 等である。

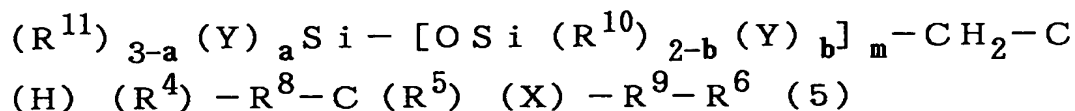
【0030】

架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば一般式(4)に示す構造を有するものが例示される。



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、Xは上記に同じ、 R^{10} 、 R^{11} は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ (R' は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の R' は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 R^{10} または R^{11} が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yは水酸基または加水分解性基を示し、Yが2個以上存在するときそれらは同一であってもよく、異なってもよい。aは0, 1, 2, または3を、また、bは0, 1, または2を示す。mは0~19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする)

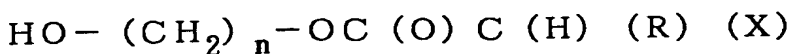
架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに、一般式(5)で示される構造を有するものが例示される。



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、a、b、m、X、Yは上記に同じ)

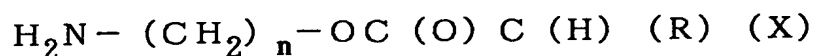
ヒドロキシル基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0031】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

アミノ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

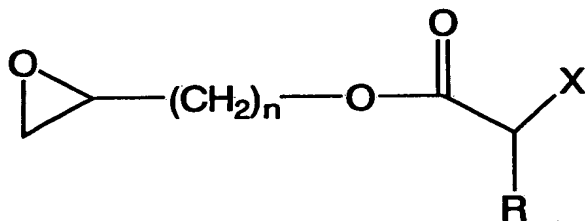


(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

エポキシ基を持つ有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、下記のようなものが例示される。

【0032】

【化1】



(上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素、Rは水素原子または炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、nは1～20の整数)

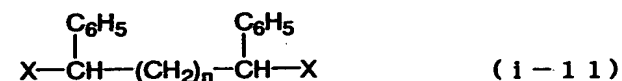
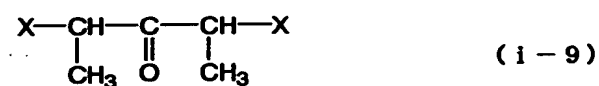
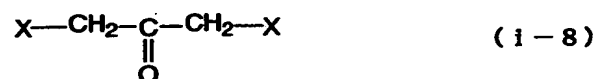
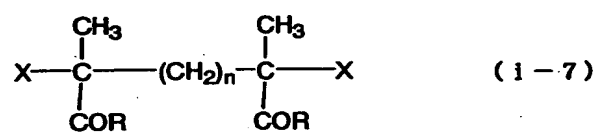
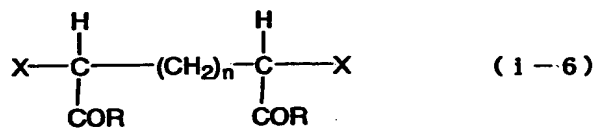
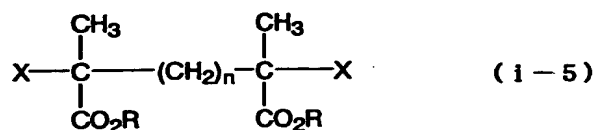
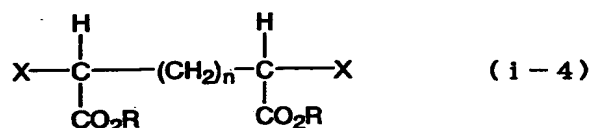
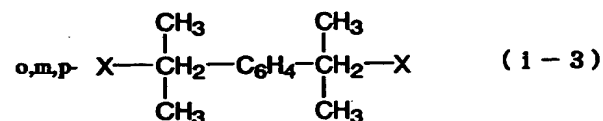
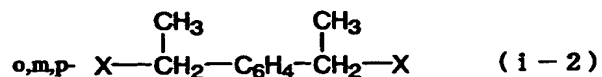
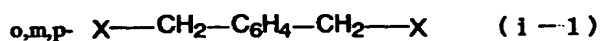
さらに、開始剤として、2つ以上の開始点を有する有機ハロゲン化物又はハロゲン化スルホニル化合物を用いて重合を行うこともできる。このような場合、ハロゲンを1分子内に2つ以上有するビニル系重合体が製造される。

【0033】

上記の2つの開始点を有する開始剤を具体的に例示すれば、

【0034】

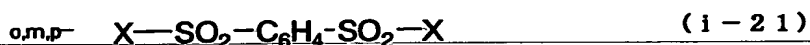
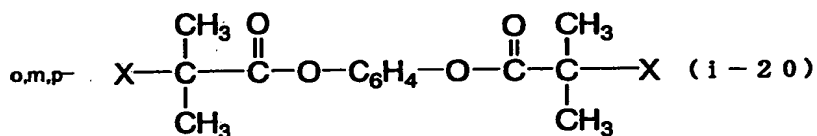
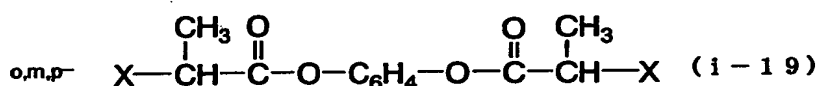
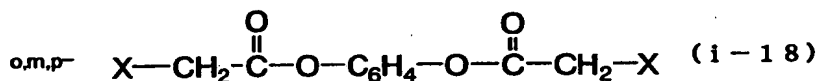
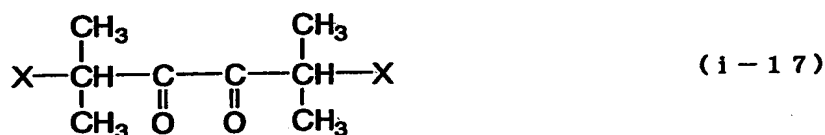
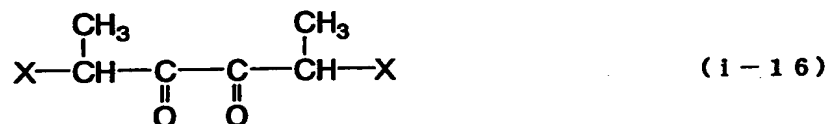
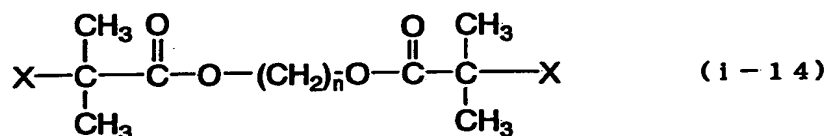
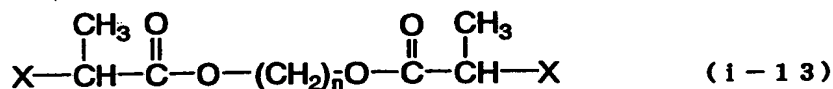
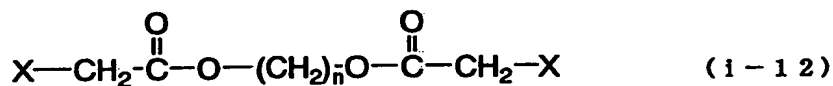
【化2】



(式中、 C_6H_4 は、フェニレン基を表す。Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。Rは、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基又は炭素数7~20のアラルキル基を表す。nは、0~20の整数を表す。);

【0035】

【化3】



(式中、Xは、塩素、臭素又はヨウ素を表す。nは、0～20の整数を表す。C₆H₄は、フェニレン基を表す。)等が挙げられる。

上記原子移動ラジカル重合の触媒として用いられる遷移金属錯体としては、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体を用いることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好まし

い。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0036】

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

【0037】

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。上記溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体 CO_2 を媒体とする系においても重合を行うことができる。

【0038】

重合は、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

【0039】

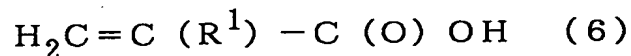
(メタ) アクリロイル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下に例示する方法を利用して得ることが可能であるがこれらに限定されるわけではない。

(A) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(メタ) アクリロイル基を有する置換基に変換する方法。

(B) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基の反応性を利用して、(メタ) アクリロイル基を有する置換基に変換する方法。

【0040】

反応性の高い炭素-ハロゲン結合を(メタ) アクリロイル基を有する置換基に変換する方法として例えば、(メタ) アクリロイル基を有する求核剤によるハロゲンの置換反応を利用した方法が挙げられる。このような求核剤としては(メタ) アクリロイル基を有するものであれば特に限定されないが、例えば、一般式(6)に示される(メタ) アクリル酸系化合物が挙げられる。

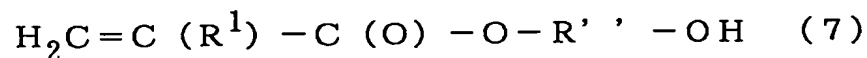


(式中、 R^1 は上記と同じ。)

一般式(6)に示される化合物としては例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 等が挙げられる。

【0041】

上記求核剤として一般式(7)に示される化合物を用いることもできる。

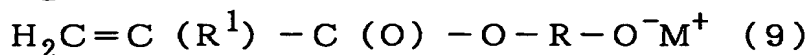
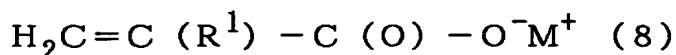


(式中、 R^1 は上記と同じ、 R' は炭素数1～10の2価の有機基を表す。)

一般式(7)に示される化合物としては例えば、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$ 等が挙げられる。

【0042】

上記求核剤として一般式 (8)、(9) に示すオキシアニオンを用いることもできる。



(式中、 R^1 は上記と同じ、 M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン、 R は炭素数1~10の2価の有機基を表す。)

M^+ はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンであるが、アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等が具体例として挙げられる。

【0043】

上記一般式 (8) または (9) に示されるオキシアニオンは、一般式 (6) または (7) に示される化合物に塩基性化合物を作用させることにより容易に得られる。

【0044】

一般式 (6) または (7) に示される化合物からプロトンを引き抜き、一般式 (8) または (9) に示されるオキシアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。このような塩基性化合物としては例えば：ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-tert-ブトキシド、カリウム-tert-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；n-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；等が挙げられる。

【0045】

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

【0046】

上記のオキシアニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、上述の方法に従い、まずはじめにアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0047】

オキシアニオン調製のためのプロトン引き抜き反応に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；水等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0048】

上記求核剤を用いたハロゲンの置換反応は無溶媒または溶媒中で行うことができる。用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケ

トン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；水等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

置換反応を加速するために反応混合物中に塩基性化合物を添加してもよい。このような塩基性化合物としては従来公知なものが用いられてよく例えば：ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物；等が挙げられる。

【0049】

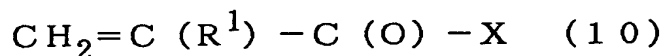
上述の反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては、特に限定されないが、例として、ラジカル重合において特開平4-132706に示されるような、例えば四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレンのようなハロゲン化物を連鎖移動剤に用いる方法（連鎖移動剤法）；反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合する方法（原子移動ラジカル重合法）；等が挙げられる。前述の2つの方法により得られる重合体はいずれも末端に炭素-ハ

ロゲン結合を有するため、(メタ)アクリロイル基を末端に有するビニル系重合体を得る方法として好ましいが、分子量、分子量分布等のコントロールが容易である点から、後者の原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0050】

また(メタ)アクリロイル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることも可能であり、以下に例示する方法が利用できるがこれらに限定されるわけではない。例えば、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、

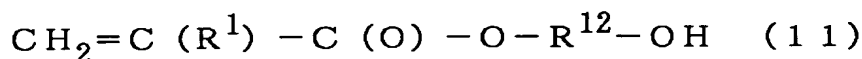
(B-a) 一般式(10)に示される化合物：



(式中、 R^1 は上記と同じ。 X は塩素又は臭素を表す。)

を反応させる方法；

(B-b) ジイソシアネート化合物を反応させ、残存イソシアネート基と一般式(11)：



(式中、 R^1 は上記と同じ。 R^{12} は炭素数1～20の2価の有機基を表す。)

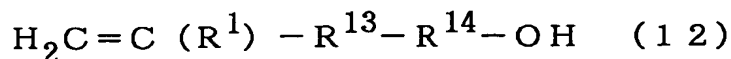
で示される化合物、例えばメタクリル酸2-ヒドロキシプロピルを反応させる方法；等が挙げられるが、(B-a)がより好ましい。

【0051】

水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0052】

(C-a) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、例えば一般式(12)に挙げられるような一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



(式中、 R^1 は上記に同じ。 R^{13} は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-$ フェニレン基を示し、 R^{14} は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

なお、一分子中に重合性のアルケニル基と水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にリビングラジカル重合で、ゴムの性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(C-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

【0053】

(C-c) 例えば特開平5-262808に示される水酸基含有ポリスルフィドのような水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0054】

(C-d) 例えば特開平6-239912、特開平8-283310に示されるような過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0055】

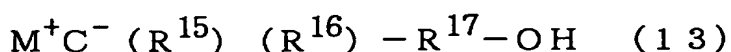
(C-e) 例えば特開平6-116312に示されるようなアルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

【0056】

(C-f) 例えば特開平4-132706などに示されるような方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

【0057】

(C-g) 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式(13)に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



(式中、 R^{15} 、 R^{16} はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基であるか、または一方が前記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基、またはフェニル基を示す。 R^{17} は直接結合、または炭素数1~10の2価の有機基を示し、1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。 M^+ は上記に同じ。)

R^{15} 、 R^{16} の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ の構造を有するものが特に好ましい。

上記一般式(13)に示されるカルバニオンは、以下に示す前駆体に塩基性化合物を作用させることにより容易に得られる。

$HO-CH(CO_2CH_3)_2$ 、 $HO-CH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(CO_2CH_3)_2$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(CO_2C_2H_5)_2$ 、 $HO-CH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)(CO_2C_2H_5)$ 、 $HO-CH(C(O)CH_3)_2$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(C(O)CH_3)_2$ 、 $HO-CH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(CN)(CO_2C_2H_5)$ 、 $HO-CH(CN)_2$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(CN)_2$ 、 $HO-(CH_2)_nNO_2$ 、 $HO-CH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$ 、 $HO-(CH_2)_nCH(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)$

上記式中、 n は1~10の整数を表す。

【0058】

上記前駆体からプロトンを引き抜き一般式(13)のカルバニオンとするためには一般式(8)、(9)のオキシアニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物、溶媒、4級アンモニウムハライド、溶媒が全て好適に使用される。(C-h)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

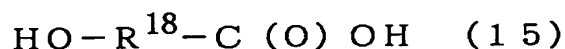
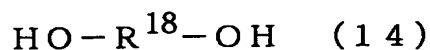
【0059】

(C-i)反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系

重合体に水酸基を有する求核剤を反応させてハロゲンを置換する方法。

【0060】

水酸基を有する求核剤として例えば、一般式(14)に示されるジオール類、一般式(15)に示される水酸基とカルボキシル基を併せ持つ化合物が挙げられる。

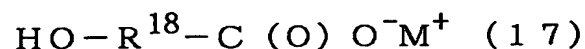


(式中、 R^{18} は炭素数1~20の2価の有機基で1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい。)

一般式(14)または(15)に示される化合物として例えば、エチレングリコール等のアルキレングリコール類； $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ (n は1~20の整数)；等が挙げられる。

【0061】

水酸基を有する求核剤としてさらに、一般式(16)、(17)に示される化合物が使用されてもよい。



(式中、 R^{18} および M^+ は上記に同じ)

上式(14)~(17)の求核剤のうち、反応をコントロールしやすいという点で、一般式(17)のカルボキシレートアニオンを用いることがより好ましい。

上記一般式(16)又は(17)に示されるオキシアニオンは、一般式(14)または(15)に示される化合物に塩基性化合物を作用させることにより容易に得られる。オキシアニオンの調製方法およびハロゲンの置換反応は(メタ)アクリロイル基を有する求核剤によるハロゲンの置換反応で既に例示した方法を用いることができる。

【0062】

本発明では(C-a)~(C-b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(C-b)の方法がさらに

好ましい。

【0063】

また(C-c)～(C-i)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(C-i)の方法がさらに好ましい。

【0064】

重合体末端のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端に水酸基を有するビニル系重合体を得ることができる。例えば、

(C-j) 水酸基を有する開始剤を用いてビニル系モノマーの原子移動ラジカル重合を行い、ハロゲン末端同士をカップリングする方法、が挙げられる。

【0065】

末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

【0066】

エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、~~1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサ~~ンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフ

タレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 α , α' -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 α , α' -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；

シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1, 8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール

、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- α , α' -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；

硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

【0067】

上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、従来公知なもの全てが好適に用いられる。具体例としては、既に例示したものが挙げられる。〔(B) 成分の熱重合開始剤〕

(B) 成分の熱重合開始剤としては特に限定されないが、従来公知な熱ラジカル重合開始剤が使用されてよい。具体例として例えばアゾ系開始剤、過酸化物、過硫酸酸、及びレドックス開始剤が挙げられる。

【0068】

適切なアゾ系開始剤としては、限定されるわけではないが、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 33)、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 (VAZO 50)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) (VAZO 52)、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) (VAZO 64)、2, 2'-アゾビス-2-メチルブチロニトリル (VAZO 67)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル) (VAZO 88) (全てDuPont Chemicalから入手可能)、~~2, 2'-アゾビス(2-シクロプロピルプロピオニトリル)、及び2, 2'-~~
アゾビス(メチルイソブチレート) (V-601) (和光純薬より入手可能) 等が挙げられる。

【0069】

適切な過酸化物開始剤としては、限定されるわけではないが、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化デカノイル、ジセチルパーオキシジカーボネート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート (Perkadox 16S) (Akzo Nobelから入手可能)、ジ

(2-エチルヘキシル) パーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシピバレート (Lupersol 11) (Elf Atochemから入手可能)、 t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (Trigonox 21-C50) (Akzo Nobelから入手可能)、及び過酸化ジクミル等が挙げられる。

【0070】

適切な過硫酸塩開始剤としては、限定されるわけではないが、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、及び過硫酸アンモニウムが挙げられる。

【0071】

適切なレドックス (酸化還元) 開始剤としては、限定されるわけではないが、上記過硫酸塩開始剤のメタ亜硫酸水素ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウムのような還元剤との組み合わせ；有機過酸化物と第3級アミンに基づく系、例えば過酸化ベンゾイルとジメチルアニリンに基づく系；並びに有機ヒドロパーオキシドと遷移金属に基づく系、例えばクメンヒドロパーオキシドとコバルトナフテートに基づく系等が挙げられる。

【0072】

他の開始剤としては、限定されるわけではないが、テトラフェニル1, 1, 2, 2-エタンジオールのようなピナコール等が挙げられる。

【0073】

好ましい熱ラジカル開始剤としては、アゾ系開始剤及び過酸化物系開始剤からなる群から選ばれる。更に好ましいものは、2, 2'-アゾビス (メチルイソブチレート)、 t -ブチルパーオキシピバレート、及びジ (4- t -ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、並びにこれらの混合物である。本発明に用いられる熱開始剤は触媒的に有効な量で存在し、このような量は、限定はされないが、典型的には、重合体 (I) 及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部、より好ましくは約0.025~2重量部である。開始剤の混合物が使用される場合も、開始剤の混合物の使用量は、通常、重合体 (I) 及び他に添加されるモノマー及びオリゴマー混合物の合計量を100重量部とした場合に約0.01~5重量部で

あり、より好ましくは約 0.025～2 重量部である。[その他の添加剤]

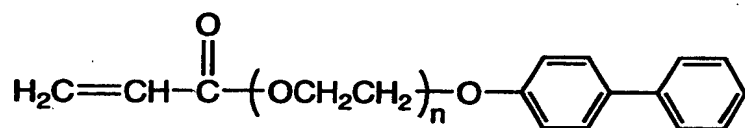
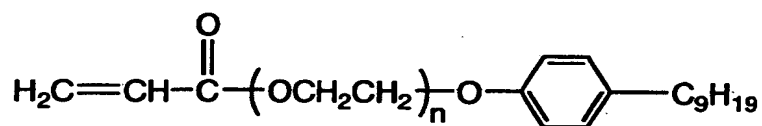
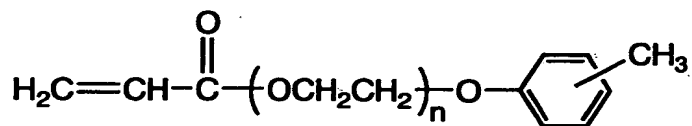
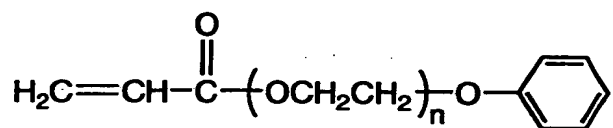
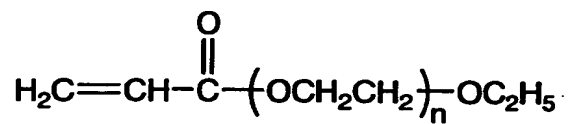
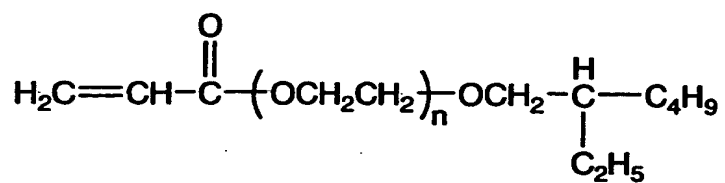
本発明の組成物は要すれば、重合性のモノマー及び／又はオリゴマーを添加しても構わない。重合性のモノマー及び／又はオリゴマーとしては、ラジカル重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマー、あるいはアニオン重合性の基を持つモノマー及び／又はオリゴマーが好ましい。ラジカル重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、ビニルエステル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、塩化ビニル基等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。アニオン重合性の基としては、(メタ)アクリル基、スチレン基、アクリロニトリル基、N-ビニルピロリドン基、アクリルアミド基、共役ジエン基、ビニルケトン基、等が挙げられる。なかでも、本発明の重合体と類似する(メタ)アクリル基を持つものが好ましい。

【0074】

上記のモノマーの具体例としては、(メタ)アクリレート系モノマー、環状アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン系モノマー、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド系モノマー、共役ジエン系モノマー、ビニルケトン系モノマーなどが挙げられる。(メタ)アクリレート系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸イソノニルや下式の化合物などを挙げるができる。

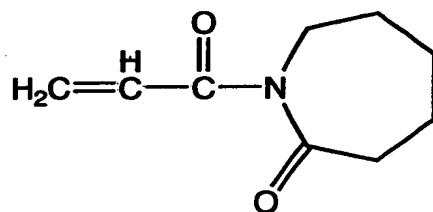
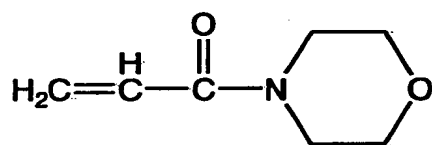
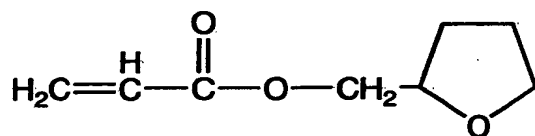
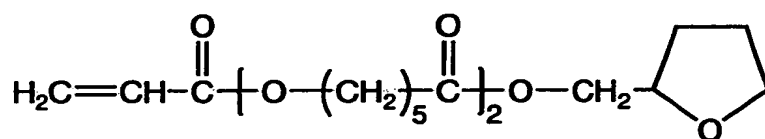
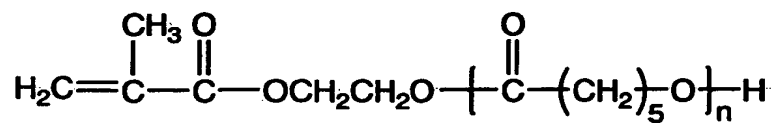
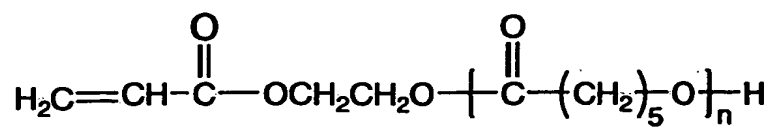
【0075】

【化4】



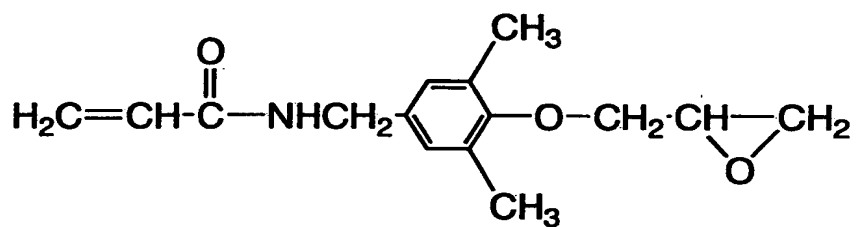
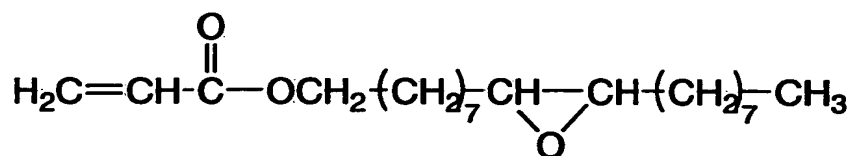
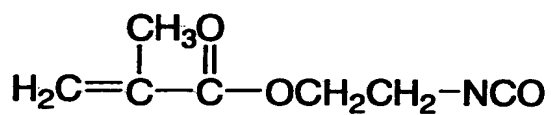
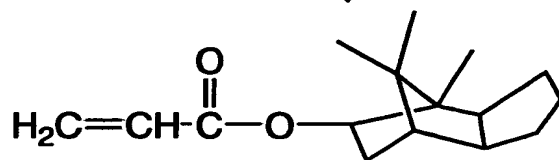
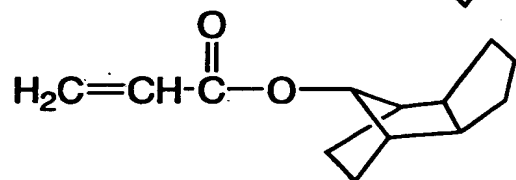
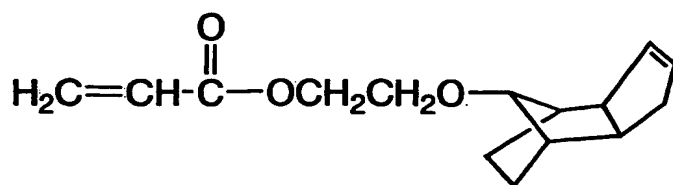
【0076】

【化5】



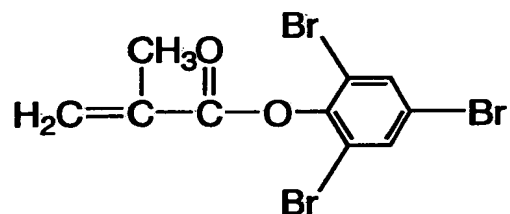
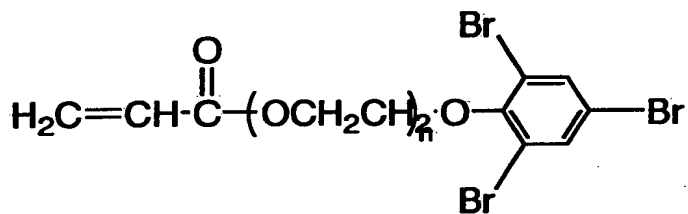
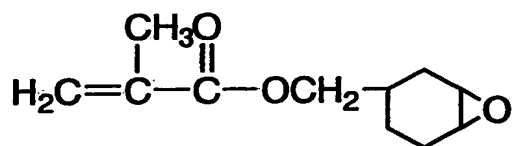
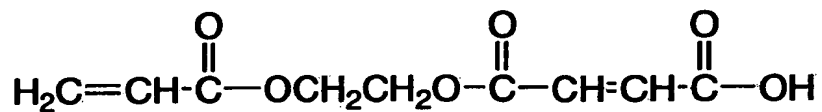
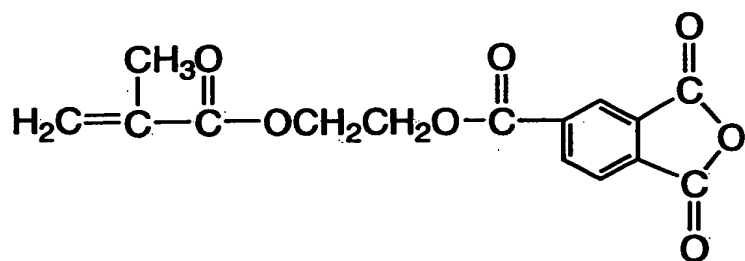
【0077】

【化6】



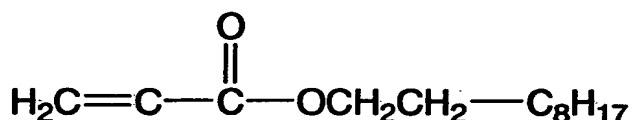
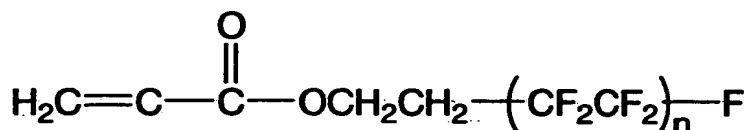
【0078】

【化7】



[0079]

【化8】



スチレン系モノマーとしてはスチレン、 α -メチルスチレン等が、アクリルアミド系モノマーとしてはアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド等が、共役ジエン系モノマーとしてはブタジエン、イソプレン等が、ビニルケトン系モノマーとしてはメチルビニルケトン等が挙げられる。

【0080】

多官能モノマーとしては、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジアクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリアクリレート、ビスフェノールFポリエトキシジアクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジアクリレート、ジペンタエリスリトールポリヘキサノリドヘキサクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートポリヘキサノリドトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート2-（2-アクリロイルオキシ-1, 1-ジメチル）-5-エチル-5-アクリロイルオキシメチル-1, 3-ジオキサン、テトラブロモビスフェノールAジエトキシジアクリレート、4, 4-ジメルカプトジフェニルサルファイドジメタクリレート、ポリテトラエチレングリコールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート等が挙げられる。

【0081】

オリゴマーとしては、ビスフェノールA型エポキシアクリレート樹脂、フェノールノボラック型エポキシアクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂等のエポキシアクリレート系樹脂、COOH基変性エポキシア

クリレート系樹脂、ポリオール（ポリテトラメチレングリコール、エチレングリコールとアジピン酸のポリエステルジオール、 ϵ -カプロラクトン変性ポリエステルジオール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端水添ポリイソプレン、水酸基末端ポリブタジエン、水酸基末端ポリイソブチレン等）と有機イソシアネート（トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等）から得られたウレタン樹脂を水酸基含有（メタ）アクリレート（ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等）を反応させて得られたウレタンアクリレート系樹脂、上記ポリオールにエステル結合を介して（メタ）アクリル基を導入した樹脂、ポリエステルアクリレート系樹脂等が挙げられる。

【0082】

これらのモノマー及びオリゴマーは、用いられる重合開始剤及び硬化条件により選択される。

【0083】

また、（メタ）アクリル系基を有するモノマー及び／又はオリゴマーの数平均分子量は、2000以下であることが好ましく、1000以下であることが、相溶性が良好であるという理由からさらに好ましい。

【0084】

本発明の粘着剤組成物は（メタ）アクリル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

【0085】

本発明の粘着剤組成物には、物性を調製するために各種の添加剤、例えば、老

化防止材、可塑剤、物性調整剤、溶剤などを配合してもよい。

【0086】

アクリル系重合体は本来、耐久性に優れた重合体であるので、老化防止剤は必ずしも必要ではないが、従来公知の酸化防止剤、紫外線吸収剤を適宜用いることができる。

【0087】

可塑剤としては物性の調整、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0088】

溶剤としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

また、本発明の粘着剤組成物には、各種支持体（プラスチックフィルム、紙等）に対する接着性を向上させるために各種接着性改良剤を添加してもよい。例示するならば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシ

ラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、等のエチレン性不飽和基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等である。これらのうちビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、等のエチレン性不飽和基を有するアルコキシシラン類がより好ましい。

【硬化反応】

前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することができる。例えば、合成樹脂製または変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基質材料に溶剤型、エマルジョン型またはホットメルト型等の形で前記粘着剤組成物を塗布し、熱重合させればよい。

【0089】

熱重合させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する熱開始剤、重合体、及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常50℃～150℃の範囲内が好ましく、70℃～130℃の範囲内がより好ましい。硬化時間は、使用する重合開始剤、単量体、溶媒、反応温度等により異なるが、通常1分～10時間の範囲内である。

【0090】

【発明の効果】

本発明の粘着剤組成物は、主成分である（メタ）アクリロイル基を有するビニル系重合体の分子量分布が狭いので低粘度であり、ハイソリッド化が可能である。

【0091】

また、（メタ）アクリロイル基の導入率が高いので高ゲル分の硬化物が得られ

、速硬化でもある。粘着剤としても十分使用可能な物性を有している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子量分布が狭く低粘度で、末端に高い比率で（メタ）アクリロイル基を有するビニル系重合体を用いることによりハイソリッド化が可能で速硬化性の粘着剤組成物を提供する。

【解決手段】 以下の2成分：

（A）分子中に（メタ）アクリロイル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、（B）熱重合開始剤；を含有する組成物とする。

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日
[変更理由] 新規登録
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)